Elektrische Messungen an Kupferoxydul

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität

Erlangen

vorgelegt von

Werner Vogt

aus Küstrin

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1930

1 9 3 0

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

20.258

Referent: Universitätsprofessor Dr. B. Gudden
Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. Pummerer

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“
5. Folge, Band 7, Heft 2. 1930

Printed in Germany
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 205

Es wurde an verschiedenen Proben von Cu_2O als einem Elektronenleiter mit nichtentartetem Elektronengas Leitfähigkeit, Hallkonstante, Thermospannung und Wärmeleitfähigkeit im Bereich von -70 bis $70\,^\circ C$ gemessen.

Die Zahlenwerte von Leitfähigkeit und Hallkonstante sind in Tab. 1 S. 198 angegeben nebst den daraus berechneten Werten der Ablösearbeit ε und der maximalen Elektronenzahl n_0. Ferner ist die Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge in Fig. 9 gegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Thermospannung ist in Fig. 10, Näherungswerte der Wärmeleitfähigkeit auf S. 203 gebracht.

Die gemessenen Zahlen machen nicht den Anspruch, Materialkonstanten des chemisch reinen Cu_2O-Einkristalles zu sein, können aber dazu dienen, die Theorie der Elektrizitätsleitung bei nichtentartetem Elektronengas zu prüfen.

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Herstellung des Cu_2O. — § 3. Spezifische Leitfähigkeit (Apparatur und Meßverfahren). — § 4. Halleffekt (Apparatur und Meßverfahren). — § 5. Thermospannung (Apparatur und Meßverfahren). — § 6. Ergebnisse. — § 7. a) Bemerkung zur Gleichrichterfrage des Cu_2O; b) Wärmeleitfähigkeit des Cu_2O.

---

§ 1. Einleitung

Als Halbleiter bezeichnet man die festen Stoffe, deren elektrische Leitfähigkeit bedeutend geringer ist als die der Metalle, die also den Übergang zu den Isolatoren bilden; man nennt sie auch variable Leiter wegen der starken Temperaturabhängigkeit ihrer Leitfähigkeit. Es sind dies unter

anderem die meisten Metalloxyde und -sulfide. Die Elektrizitätsleitung erfolgt teils elektrolytisch, teils elektronisch.

Eine genaue Untersuchung der elektronisch leitenden Stoffe erscheint sehr erwünscht, da man aus dem Verhalten dieser schlechten Leiter wertvolle Anhaltspunkte für die Theorie der Elektronenleitung erwarten darf. Die Messungen weisen aber noch große Lücken auf und die Ergebnisse verschiedener Forscher weichen stark voneinander ab. Das liegt vor allem an der Schwierigkeit, reines Material in einer für die Untersuchung brauchbaren Form zu erhalten. In der Natur vorkommende Mineralien bieten zwar größere Einkristalle, doch sind sie meist mehr oder minder verunreinigt, und schon geringe Zusätze können manche physikalische Konstanten, wie Leitfähigkeit, Hallkonstante und Thermospannung um Zehnerpotenzen ändern. Die künstlich hergestellten reinen Stoffe liegen meist in Pulverform vor und sind aus diesem Grunde kaum zu verwerten. Eine der wenigen Ausnahmen bildet das Cu_2O; es läßt sich in zusammenhängender grobkristalliner Form in größeren Platten durch Erhitzen von Kupferblech im Luftsauerstoff erhalten. In vorliegender Arbeit wurde angestrebt, einige Materialkonstanten des Cu_2O zu erhalten, oder doch wenigstens verschiedene Konstanten an ein und demselben Stück zu messen.

An älteren Untersuchungen des Cu_2O seien folgende erwähnt: Der Widerstand des Cu_2O ist von Bädeker[1]) gemessen worden. Er stellte dünne Cu-Schichten durch Kathodenzerstäubung her und führte sie durch vorsichtiges Erhitzen an Luft in Cu_2O über. Dies Verfahren bietet zwar Vorteile gegenüber der Untersuchung von gepreßten Pulvern, doch ist dagegen zu sagen, daß das Cu_2O erst oberhalb 1100°C gegen Luftsauerstoff beständig ist, unterhalb ist es das CuO.[2]) Die Präparate dürften daher stets Oxyd enthalten haben, was natürlich die Ergebnisse stark fälschen kann. Bädeker untersuchte an denselben Präparaten auch die Thermospannung. Dann ist von Pfund[3]) die innere lichtelektrische Leitfähigkeit festgestellt und gemessen worden, ebenso von Barton[4]) der

1) K. Bädeker, Ann. d. Phys. **22**. S. 749. 1907.
2) Gmelin-Kraut V, 1. S. 730. 1909.
3) A. H. Pfund, Phys. Rev. **7**. S. 289. 1916.
4) V. P. Barton, Phys. Rev. **23**. S. 337. 1924.

innere und äußere lichtelektrische und der Becquereleffekt. In der letzten Zeit ist das Cu_2O in den Vordergrund getreten durch seine bisher noch nicht völlig geklärte Beteiligung an der Gleichrichterwirkung in den Kupferoxydultrockengleichrichtern. So sind darüber Arbeiten von Grondahl[1]), Irion[2]), Kost[3]), Schottky und Deutschmann[4]) erschienen. Für die vorliegende Fragestellung kommen jedoch die Ergebnisse dieser Arbeiten nicht in Betracht.

Die Elektronentheorie der Metalle wird auch für die elektronisch leitenden Halbleiter angewandt. Während jedoch bei den Metallen die Elektronenkonzentration als unabhängig von der Temperatur angesehen wird, nimmt man bei den Halbleitern nach Koenigsberger[5]) an, daß eine gewisse Energie notwendig ist, um die Elektronen frei beweglich zu machen. Die Konzentration der freien Elektronen ist daher proportional der Anzahl der Atome, die eine zur Ablösung nötige Energie ε haben. Also

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

(n = Elektronenkonzentration; n_0 = Anzahl der abgabefähigen Atome in der Volumeneinheit; e = Basis der natürlichen Logarithmen, ε = Ablösearbeit, k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur).

Neuerdings ist die Elektronentheorie der Metalle von Sommerfeld[6]) nach der Fermi-Diracschen Statistik neu berechnet worden. Die alte Drudesche Theorie behandelte die freien Leitungselektronen als ideales Gas nach der klassischen Statistik. Nach der neuen Theorie muß man zwei Grenzfälle unterscheiden, den der Entartung und den der Nichtentartung des Elektronengases. Für den Fall der Nichtent-

---

1) L. O. Grondahl, Science **46**. S. 306. 1926; Phys. Rev. **27**. S. 813. 1926; Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **46**. S. 215. 1927.

2) O. Irion, Siemens-Ztschr. **8**. S. 293. 1928.

3) H. Kost, Ztschr. f. Phys. **54**. S. 367. 1929.

4) W. Schottky u. W. Deutschmann, Phys. Ztschr. **30**. S. 839. 1929.

5) J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, Phys. Ztschr. **7**. S. 570. 1906; J. Koenigsberger, Jahrbuch f. Radioaktivität und Elektronik **11**. S. 84. 1914.

6) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. **47**. S. 1. 1929.

artung bestätigt Sommerfeld im allgemeinen die Formeln der klassischen Theorie.

Danach soll gelten für die beiden Fälle

der Nichtentartung | und Entartung

für die Leitfähigkeit σ in $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$

(1a) $\sigma = \frac{4}{3}\cdot 10^{7}\,\frac{e^2\,l\,n}{\sqrt{2\pi\,m\,k\,T}}$, | (1b) $\sigma = \frac{8\pi}{3}\cdot 10^{7}\,\frac{e^2\,l(\bar{v})}{h}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}$,

für die Hallkonstante R in $\mathrm{cm}^3\,\mathrm{Amp.}^{-1}\,\mathrm{sec}^{-1}$

(2a) $R = \frac{3\pi}{8e\,n}$, | (2b) $R = \frac{1}{e\,n}$,

für die Potentialdifferenz Θ in Volt zwischen zwei verschieden temperierten Lötstellen

(3a) $\Theta = \frac{k}{e}\ln\frac{n_2}{n_1}(T''-T')\cdot 10^{-7}$, | (3b) $\Theta = \frac{\pi^2}{3}\cdot 10^{-7}\,\frac{m\,k^2}{e\,h}\cdot(\lambda_1^{\,2}-\lambda_2^{\,2})(T''^2-T'^2)$,

für die Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ in $\mathrm{cal}\cdot\mathrm{sec}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{Grad}^{-1}$

(4a) $\varkappa = \frac{8}{3}\,\frac{l\,n\,k^2\,T}{\sqrt{2\pi\,m\,k\,T}}\cdot 0{,}239\cdot 10^{-7}$, | (4b) $\varkappa = \frac{8\pi^2}{9}\,\frac{l(\bar{v})\,k^2\,T}{h}\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{2/3}\cdot 0{,}239\cdot 10^{-7}$.

(e = Ladung in Amp.sec; l = freie Weglänge; m = Masse eines Elektrons; n_1, n_2 = Elektronenkonzentration in Stoff 1 und 2, die hier jedoch als unabhängig von der Temperatur angesetzt wird; h = Planck sches Wirkungsquantum; $\bar{v}$ = charakteristische Geschwindigkeit der Elektronen; λ = die den Elektronen mit der charakteristischen Geschwindigkeit zugeordnete de Broglie sche Wellenlänge.)

Das Entartungskriterium ist dabei nach Sommerfeld

$A = \frac{n\,h^3}{G}(2\pi\,m\,k\,T)^{-3/2} \gg 1$ Entartung,

$A \ll 1$ Nichtentartung.

($G = 2$ = Besetzungszahl eines Quantenzustandes).

Für alle Metalle ist bei nicht zu hohen Temperaturen $A \gg 1$, während für Cu_2O A etwa 10^{-7} ist, falls man die wohl beberechtigte Annahme macht, daß die Elektronenkonzentrationen angenähert im Verhältnis der Leitfähigkeiten stehen.

Es können daher für Cu_2O die Formeln der linken Spalte benutzt werden; fraglich ist nur die Formel für die Thermospannung, da die Messung beispielsweise an der Grenze Cu_2O–Cu zwischen einem entarteten und einem nichtentarteten Elektronengas stattfindet.

Für die Leitfähigkeit kann man nach (1a) schreiben

$$\sigma = n \cdot f_{(T)} = f_{(T)} \cdot n_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

$f_{(T)}$ ist proportional der Beweglichkeit eines Elektrons.

Die Hallkonstante R ist bestimmt durch die Gleichung

$$P = R \frac{i \mu \mathfrak{H}}{d} .$$

P ist die Spannung in Volt, die an zwei symmetrisch zu dem Strom i Amp. gelegenen Randpunkten einer Platte von der Dicke d cm auftritt, wenn diese senkrecht von einem Magnetfeld von der Stärke $\mathfrak{H}$ Amp.Wdg./cm durchsetzt wird; μ ist die absolute Permeabilität $1{,}256 \cdot 10^{-8}$ Volt sec/Amp.cm.

Wir haben also nach (2a) für das Cu_2O

$$R = \frac{3\pi}{8en} = \frac{7{,}4 \cdot 10^{18}}{n_0} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Es ist also

$$R \cdot \sigma = 2{,}84 \cdot 10^9 \cdot \frac{l_{(T)}}{\sqrt{T}} .$$

Das Produkt $R \cdot \sigma$ soll also für die gleiche Temperatur für alle Stoffe nur geringe Abweichungen zeigen entsprechend den Unterschieden in der freien Weglänge der Leitungselektronen. In der Tat schwankt $R \cdot \sigma$ für verschiedene Stoffe nur zwischen 10 und 100, während die Leitfähigkeit bis zu acht Zehnerpotenzen verschieden ist. Auch für Metalle ist $R \cdot \sigma$ im Mittel 40.

Für die Thermospannungen stehen uns nur die Formeln für zwei entartete oder zwei nichtentartete Stoffe zur Verfügung. Unser Fall, entartetes gegen nichtentartetes System ist noch nicht durchgerechnet worden. Nehmen wir die Formel für den nicht entarteten Fall, so erhalten wir für die Thermospannung in Volt/Grad

$$E = 10^{-7} \frac{k}{e} \ln \frac{n_2}{n_1} = 8{,}63 \cdot 10^{-5} \ln \frac{n_2}{n_1} .$$

Vernachlässigt ist hier jedoch die Änderung von n mit der Temperatur.

Die Wärmeleitung im festen Körper geschieht entweder durch Gitterschwingungen — wir gebrauchen diesen Sammelnamen — oder durch die Leitungselektronen. Dieser letztere Anteil tritt nur bei sehr guten Elektrizitätsleitern, also bei den Metallen, hervor; hier ist die Wärmeleitfähigkeit bei Zimmertemperatur 0,1 bis 1 cal/grad cm sec. Die auf Gitterschwingungen beruhende Wärmeleitfähigkeit liegt eine Zehnerpotenz tiefer. Da die Wärmeleitung der Elektronen mit n bzw. $n^{2/3}$ abnimmt, ist beim Cu_2O, bei dem n etwa 10 Zehnerpotenzen kleiner ist als bei den Metallen, eine Wärmeleitung durch Elektronen praktisch nicht zu erwarten.

§ 2. Herstellung des Cu_2O

Die Versuchsplatten wurden nach den Angaben von Pfund[1]) hergestellt. Ein Kupferblech von etwa $^1/_2$ cm Dicke wurde 30 Stunden lang in Luft auf eine Temperatur von 950—1000° C erhitzt. (Bei 1065° C schmilzt eine Legierung von Cu_2O und Cu.)[2])

Bei dieser Temperatur ist zwar noch CuO gegen Luftsauerstoff beständig, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit $2\,Cu_2O + O_2 = 4\,CuO$ sehr gering im Vergleich zu $4\,Cu + O_2 = 2\,Cu_2O$. Man erhält so auf dem Kupferblech eine Oxydulschicht von mehreren Millimetern Stärke, die an der Oberfläche eine höchstens Zehntelmillimeter dicke Schicht von CuO trägt. Das schwarze CuO wurde abgeschmirgelt und dem Cu_2O durch Schleifen die gewünschte Form gegeben (meist Platten von 1·2·0,1 cm). Alle untersuchten Platten zeigten in 1 mm dicker Schicht eine bemerkenswerte scharfe Absorptionskante bei 640 mμ. Für kürzere Wellen waren sie völlig undurchlässig. Die Struktur war grobkristallin; die Einzelkristalle waren in der Größe von 1 mm.[3])

Zur Herstellung des Cu_2O wurde folgendes Kupfer verwandt.

---

1) A. H. Pfund, a. a. O.

2) R. Abbegg, Anorganische Chemie II 1. S. 484. 1908.

3) Die Hoffnung, durch Glühbehandlung eines Kupfereinkristalles größere Cu_2O-Kristalle zu erhalten, war irrig.

1. Im hiesigen Institut vorrätiges reines Elektrolytkupfer unbekannter Herkunft.

2. Vakuumgeschmolzenes Elektrolytkupfer von Heraeus (Hanau).

3. Ein Cu-Einkristall von Siemens.[1])

4. Reines Elektrolytkupfer von Merck (Darmstadt).

Das letztere war in der vorliegenden Form nicht brauchbar, da es viele Poren enthielt; es wurde daher nochmals umelektrolysiert.

Alle vier Kupfersorten wurden auf ihre Reinheit spektroskopisch untersucht.[2]) Es zeigte sich, daß in keiner der Cu-Proben spektroskopisch nachweisbare Mengen von Verunreinigungen enthalten waren.

Immerhin zeigten die Cu_2O-Platten eine zu hohe Dichte: 1. 6,10—6,18; 2. 6,09—6,12; 3. 6,26—6,30; 4. 6,15—6,19. Diese Werte liegen über dem röntgenographischen Wert (Niggli 6,05; Davey 6,03; Bragg 5,97). Ein Gehalt von CuO kann für diesen Unterschied nicht verantwortlich gemacht werden, da selbst ein CuO-Gehalt von 20 Proz. die Dichte nur um 0,05 erhöht. Die chemische Analyse[3]) (elektrolytisch) ergab für das Cu_2O 1. im Mittel 88,54 Proz. Cu (gefunden 88,46 und 88,62) gegenüber 88,82 Proz. berechnet. Danach könnte allenfalls ein CuO-Gehalt von 3 Proz. angenommen werden.

§ 3. **Spezifische Leitfähigkeit (Apparatur und Meßverfahren)**

Bei Widerstandsmessungen an Halbleitern können besonders leicht Fehler durch Übergangswiderstände auftreten. Es wurde daher nach der Sondenmethode gearbeitet, obgleich sich dabei herausstellte, daß die Übergangswiderstände am Cu_2O im Gegensatz zum CuO sehr gering waren. Zur Stromzuführung wurde auf den beiden Schmalseiten der Platte im Vakuum eine etwa 2 mm breite Silberschicht aufgedampft. Es wurde dann der Potentialabfall zwischen zwei in der Mitte

---

1) Den wir der Liebenswürdigkeit von Prof. H. Gerdien verdanken.

2) Für die Herstellung der Aufnahme danken wir Hrn. Dr. O. Schnettler im Phys.-chem. Institut.

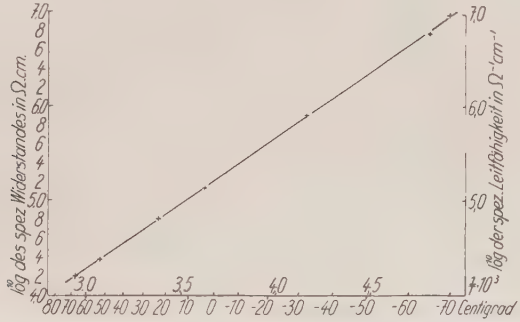
3) Für die Überwachung der Elektrolyse sind wir Hrn. Privatdozent Dr. R. Scholder verpflichtet.

der Platte gelegenen Punkten mit einem Elektrometer gemessen. Die Ableitung zum Elektrometer geschah durch zugespitzte Kupferblechstreifen, die die Platte federnd berührten. Dieser Kontakt war bemerkenswert gut. Die Potentialdifferenz wurde in der Größe von 1 Volt gehalten. Die Stromstärke war dann in der Größe von 10^{-8} bis 10^{-4} Amp. je nach Temperatur. Da die Cu_2O-Platten bei Zimmertemperatur einen Widerstand von 10^6 Ω hatten, mußte für gute Isolation gesorgt werden; es wurde ausschließlich Bernstein verwandt.

Die Platte wurde auf einem Bernsteinring befestigt. Zur Temperaturmessung wurde an einer Seite der Platte ein Cu–Konstantan-Thermoelement angebracht. Das Millivoltmeter erlaubte eine Ablesung entsprechend ein Fünftel Grad Temperaturdifferenz. Um Temperaturdifferenzen in der Platte zu vermindern, befand sich die Anordnung in einem Glaszylinder von 5 cm Durchmesser, der bei höheren Temperaturen mit Paraffin, bei tieferen mit reinem Benzin gefüllt war. Es hatte sich auch gezeigt, daß die Cu_2O-Platten in Luft oberhalb 50° C sich verändern — wahrscheinlich oberflächliche Oxydbildung —; auch dieses wurde durch die umgebende Flüssigkeit verhindert. Zur Erzeugung der verschiedenen Temperaturen kam das Paraffinbad in ein Dewargefäß, das entweder mit fester Kohlensäure gefüllt wurde, oder in ein Ölbad, das elektrisch geheizt wurde. Es zeigte sich, daß z. B. nach Verbrauch der festen Kohlensäure die Temperaturdifferenz der Apparatur gegen Zimmertemperatur erst in 10—20 Stunden auf die Hälfte sank, so daß bequem auch Zwischenwerte gemessen werden konnten.

Zur Widerstandsbestimmung wurde der durch die Platte fließende Strom mit einem Drehspulgalvanometer und die Spannung zwischen den Sonden mit einem Einfadenelektrometer gemessen. Die Elektrometereichung wurde während oder nach jeder Messung nachgeprüft. Der Strom wurde im Verhältnis 1 : 5 verändert und das Mittel der einzelnen Widerstandswerte genommen. Systematische Abweichungen vom Ohmschen Gesetz zeigten sich nicht. Die Genauigkeit betrug allerdings nur einige Prozent, im wesentlichen bedingt durch die Elektrometerablesung. Eine größere Genauigkeit wurde nicht angestrebt, da eine Temperaturschwankung um 1° den Widerstand schon bis zu 10 Proz. änderte. Die Werte waren

nach tiefen Temperaturen zu gut reproduzierbar. Nach höheren Temperaturen zu — über 25° C — trat bei einer Reihe von Proben eine reversible Widerstandsänderung folgender Art auf. Brachte man die Platte auf höhere Temperatur, so zeigte ihr Widerstand zunächst die gleiche Temperaturabhängigkeit wie für tiefe Temperaturen. Ließ man sie auf dieser höheren Temperatur, so wurde ihr Widerstand größer, zuerst schnell, — gemessen wurden über 5 Proz. Änderung in einer Minute — dann langsamer innerhalb einiger Tage bis zu einem Grenzwert. Die beobachtete Änderung bei gleichgehaltener Temperatur betrug bis über 100 Proz. Beim Verringern der Temperatur



Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Platte 4

Fig. 1

unter 25° C trat das Umgekehrte ein. Der Widerstand blieb zuerst zu hoch; eine Änderung trat hier erst nach Tagen auf und führte den Widerstand dann innerhalb weniger Stunden auf den vorher für diese Temperatur bestimmten Wert zurück. Dieses Verhalten deutet auf eine Umwandlung bzw. ein Gleichgewicht zweier Modifikationen hin.[1])

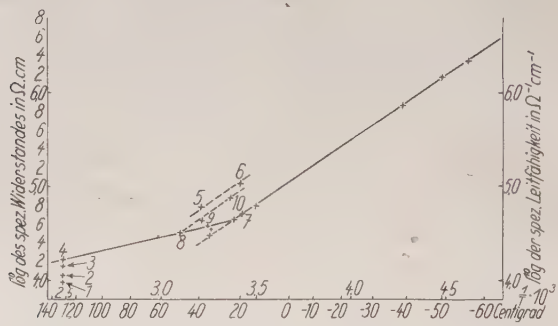
Dieses Verhalten zeigten die Platten 1, 2 und 3. Platte 4, gleicher Herkunft wie 3, zeigte auch nach mehrtägigem Abwarten bei höherer Temperatur, nach Bestrahlung mit einer Bogenlampe und nach Ritzen mit einem „umgewandelten" Stück keine Änderung. Die Platten 5 und 6 zeigten die veränderte

1) Eine Verlagerung der optischen Absorptionskante parallel zur zeitlichen Widerstandsänderung ließ sich nicht feststellen.

Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur, aber keine Trägheitserscheinungen.

Fig. 1 zeigt die Leitfähigkeitswerte von Platte 4.

Fig. 2 gibt die Leitfähigkeitswerte, wie sie an Platte 2 gemessen wurden. Die ausgezogene Kurve verbindet die Werte, die nach tagelangem Warten gefunden wurden. Die gestrichelten



Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Platte 2

(Die eingezeichneten numerierten Meßpunkte wurden in folgender Reihenfolge erhalten. Die Platte wurde zunächst schnell von Zimmertemperatur auf 130° gebracht und dann der Widerstand gemessen: 1) nach 3 Min.; 2) nach 6 Min.; 3) nach 2 Stunden; 4) nach 3 Tagen. Endwert; 5) und 6) nach raschem Abkühlen auf die betreffenden Temperaturen; 7) einige Tage später; 8) als Endwert bei der betreffenden Temperatur; 9) und 10) nach raschem Abkühlen von 8) aus.)

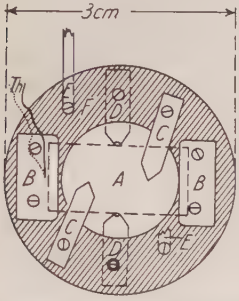
Fig. 2

Kurven zeigen die Widerstandswerte, wie sie bei Abkühlung nach „Umwandlung" bei 50° C bzw. 130° C gefunden wurden; auf Lage und Richtung dieser Geraden legen wir kein Gewicht.

§ 4. Halleffekt (Apparatur und Meßverfahren)

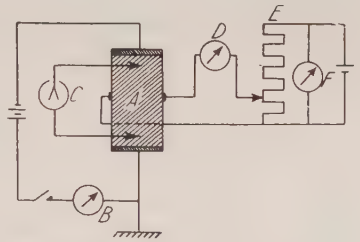
Die endgültigen Halleffektsmessungen wurden zusammen mit den Widerstandsmessungen vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde an den Rändern der Kristalle zu beiden Seiten in der Mitte eine schmale Silberelektrode im Vakuum aufgedampft. So war ein guter Kontakt gesichert und durch vorsichtiges Abschleifen eines Teiles der Silberschicht konnten die Elektroden auf nahezu gleiches Potential gebracht werden,

so daß eine Kompensation im Hallkreis meist unnötig war. Die Einspannvorrichtung hatte dann die in Fig. 3 skizzierte endgültige Form. Zur Erzeugung des Magnetfeldes wurde ein Elektromagnet verwendet. Die Polschuhe, die eine Stirnfläche von $4 \cdot 7$ cm hatten, standen in einem Abstand von etwa 7 cm, so daß das Dewargefäß mit der Platte noch dazwischen paßte. Die Feldstärke wurde konstant gehalten durch Regulierung des



Halter für die Cu_2O-Platten
A Cu_2O-Platte
B Klammer und gleichzeitig Zuführung des Primärstromes
C Spannungssonden zur Widerstandsmessung
D Sonden für die Hallspannung
E Befestigungsstangen für den Bernsteinring
F Bernsteinring
Th Thermoelement

Fig. 3



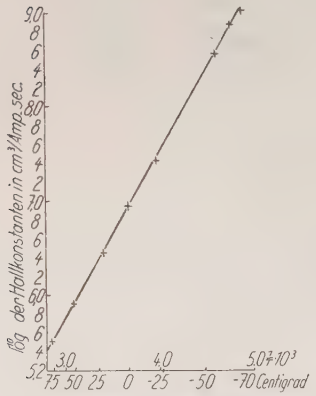
Schaltung für die Widerstands- und Hallspannungsmessungen
A Cu_2O-Platte
B Drehspulgalvanometer, 1 Skt. $= 10^{-9}$ Amp.
C Einfadenelektrometer, 1 Skt. $= 3 \cdot 10^{-2}$ Volt
D Drehspulgalvanometer, 1 Skt. $= 1{,}5 \cdot 10^{-11}$ Amp.
E Satz Präzisionskurbelwiderstände 0,1 Ohm bis 10^5 Ohm
F Voltmeter

Fig. 4

erregenden Stromes. Geeicht wurde das Magnetfeld mit einer Wismutspirale von Hartmann und Braun und, genauer, ballistisch. Sie betrug bei den Messungen 907 Amp.-Wdg./cm. Das Feld war auf einige Zentimeter genügend homogen, so daß die Justierung der Platte keine Schwierigkeiten bereitete.

Von den Hallelektroden ging die Leitung über ein Spiegelgalvanometer an ein Potentiometer, einen Satz Präzisionskurbelwiderstände von 0,1 bis 10^5 Ohm (vgl. Fig. 4). So konnte eine vorhandene Potentialdifferenz kompensiert werden, vor allem aber wurde hiermit der Hallkreis auf Spannungsempfind-

lichkeit geeicht. Auch der gesamte Hallkreis war mit Bernstein statisch isoliert. Nachdem in einer anderen Apparatur mit eisenfreiem Magnetfeld festgestellt worden war, daß die Hallkonstante innerhalb der Fehlergrenze von einigen Prozent unabhängig von der Stärke des Magnetfeldes und auch des Primärstromes war, wurde das Magnetfeld bei den Hauptmessungen konstant gehalten. Bei einigen Volt angelegter Spannung betrug der Primärstrom bei Zimmertemperatur 10^{-6} bis 10^{-5} Amp. Die auftretende Hallspannung betrug dann 10^{-4} bis 10^{-3} Volt. Bei einem Widerstand des Kristalles von 10^{6} Ohm floß so im Hallkreis ein Strom von 10^{-10} bis 10^{-9} Amp. Dieser wurde mit einem Drehspulgalvanometer von Hartmann und Braun mit einer Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-11}$ Amp./Skalenteil × Meter gemessen. Das Instrument wurde durch passende Nebenschlußwiderstände aperiodisch gemacht. Die Einstelldauer betrug ungefähr 45 Sek.



Temperaturabhängigkeit der Hallkonstante für Platte 3

Fig. 5

Die Messung ging so vor sich. Nachdem die Platte konstante Temperatur angenommen hatte, der Primärstrom eingeschaltet war, und eine unter Umständen zwischen den Hallelektroden auftretende Potentialdifferenz kompensiert worden war, wurde das Magnetfeld eingeschaltet. Nach genau einer Minute wurde der Hallstrom abgelesen und das Magnetfeld kommutiert und so fort mindestens sechsmal. Dann wurde das Mittel der Ausschläge genommen. Auf die entsprechende Art wurde dann der Hallkreis auf Spannungsempfindlichkeit geeicht durch minutenweise Änderung der Potentiometerspannung. Die Empfindlichkeit änderte sich stark mit der Temperatur durch die Widerstandsänderungen der Platte.

Auf diese Art wurde trotz der langen Einstelldauer der Halleffekt isotherm gemessen, d. h. ohne Überlagerung des Ettingshausen-Effektes. Bei einer Primärstromstärke von

10^{-5} Amp. konnte sich dieser noch nicht so weit ausgebildet haben, daß er die Messungen beeinflussen konnte. Die gesamte, während einer Minute in die Platte hineingesteckte elektrische Energie betrug höchstens 10^{-3} Watt.sek. Wenn sie nur zur Herstellung einer Temperaturdifferenz zwischen den Plattenrändern in reversiblem Arbeitsvorgang verwandt worden wäre, so hätte eine Temperaturdifferenz von etwa $^1/_3{}^0$ auftreten können, Entsprechend einer Thermokraft von $^1/_3$ Millivolt, wäre also dann erst in der Größenordnung der Hallspannung gewesen. Die longitudinale Widerstandsänderung der Platte im Magnetfeld war höchstens 1 Proz., da sie nicht beobachtet werden konnte.

Die Abhängigkeit der Hallkonstante von der Temperatur ließ sich gut darstellen durch die Formel R proportional $e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$, d. h. mit den Koordinaten $\frac{1}{T}$ und $\lg R$ erhielt man für jede Platte eine genaue Gerade. Die Abweichungen waren innerhalb der Fehlergrenze. Fig. 5 zeigt als Beispiel die Meßpunkte für Platte 3. Sehr bemerkenswert ist, daß die Hallkonstante durch die reversiblen Widerstandsänderungen nicht beeinflußt wird. Eine Messung bei 40° C zeigte, daß bei einer Widerstandsänderung um 40 Proz. die Hallkonstante auf 1 Proz. dieselbe blieb. Die Hallspannung hatte ein Vorzeichen entsprechend einer Elektronenablenkung, d. h. R war negativ.

§ 5. **Thermospannung (Apparatur und Meßverfahren)**

Die Thermospannung wurde an denselben Platten untersucht, an denen auch der Widerstand und die Hallspannung gemessen worden war. Die Silberelektroden wurden entfernt und an den beiden Schmalseiten je ein Cu–Konstantan-Thermoelement angelötet. Mit diesem wurde die Temperatur und Temperaturdifferenz gemessen.

Die Thermoelemente bildeten auch gleichzeitig einen Teil der Thermokette. Im allgemeinen wurde in der Anordnung $Cu–Cu_2O–Cu$ gemessen. Mehrere Vergleichsmessungen der Kette Konstantan–Cu_2O–Konstantan gaben den zu erwartenden Unterschied von 0,04 $\frac{\text{m Volt}}{\text{Grad}}$. Die Temperaturdifferenz

wurde dadurch hergestellt, daß ein mit Paraffinöl bzw. Benzin gefüllter Glaszylinder mit dem Boden in festes CO_2 gestellt wurde, während die oberste Schicht durch elektrische Heizung auf Zimmertemperatur oder auf etwa 100° C gehalten wurde. Hier hinein wurde dann die Platte an ihren Thermoelementen gehängt. Zur Isolation wurde wieder nur Bernstein verwendet. Die Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen betrug meist 10—20°, die auftretende Thermospannung einige 10^{-2} Volt. Sie wurde gemessen durch Kompensation. Als Nullinstrument wurde das schon bei den Hallmessungen erwähnte Spiegelgalvanometer von $4 \cdot 10^{-11}$ Amp./Skalenteil × Meter Empfindlichkeit benutzt. Es gelang hier nur 10 Proz. Meßgenauigkeit zu erreichen, ohne daß gesagt werden konnte, warum (vgl. Fig. 10).

§ 6. Ergebnisse

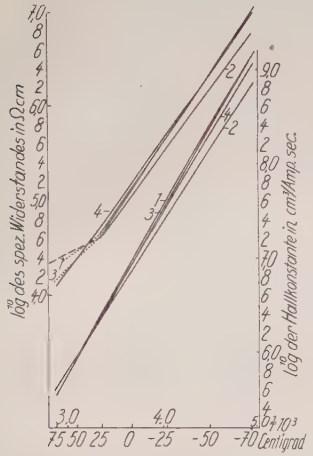
Zu den endgültigen Messungen wurden folgende Platten verwandt:

	Herkunft des Cu	Dicke in mm	Breite in cm
1.	Reines Elektrolytkupfer	1,46	1,12
2.	unbekannter Herkunft	1,19	1,095
3.	Vakuumgeschmolzenes	1,14	1,080
4.	Elektrolytkupfer von Heraeus .	1,10	0,975
5.	Elektrolytkupfer von Merck, selbst umelektrolysiert	1,06	0,946
6.	Kupfer-Einkristall von Siemens . .	1,08	1,045

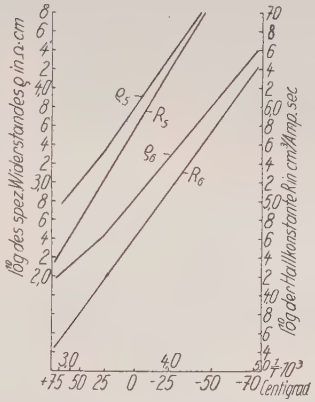
Außerdem wurden bei den Voruntersuchungen über zwanzig weitere Platten untersucht mit dem Ergebnis, daß die Werte für ein und dasselbe Ausgangskupfer ziemlich unabhängig von der Glühdauer und Glühtemperatur bei der Herstellung des Cu_2O sind und für ein und dasselbe Ausgangskupfer keine größeren Unterschiede zeigen, als etwa die Platten 1 und 2 unter sich.

Die Meßergebnisse für Leitfähigkeit und Hallkonstante sind in Figg. 6 und 7 bzw. der Tab. 1 angegeben. Von der Wiedergabe der Meßpunkte wurde abgesehen, um das Bild nicht zu verwirren. Die eingezeichneten Geraden sind alle gleich gut festgelegt wie in den als Beispiel für die Meß-

genauigkeit gebrachten Fällen der Figg. 1 und 5. In Fig. 6 ist für Platte 1 und 3 oberhalb 25° C (punktierte Kurve) der erst nach mehreren Tagen sich einstellende Endwert nicht ab-



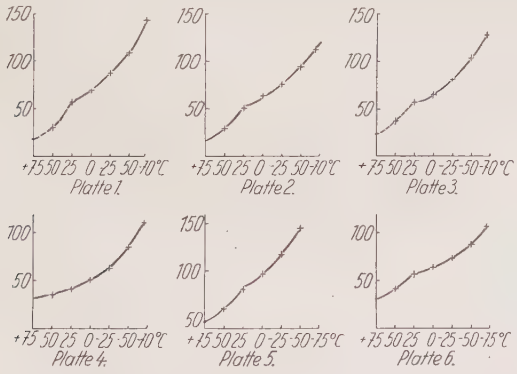
Spezifischer Widerstand und Hallkonstante
für Platte 1—4
Fig. 6



für Platte 5 und 6
Fig. 7

gewartet worden, um nicht allzuviel Zeit zu verlieren. Dieser Teil der Kurven liegt möglicherweise zu tief.

Die Tabelle enthält außerdem das Produkt aus Hall-



Temperaturabhängigkeit des Produktes Hallkonstante × Leitfähigkeit
(Ordinate ist „Beweglichkeit" in cm/sec pro Volt/cm)
Fig. 8

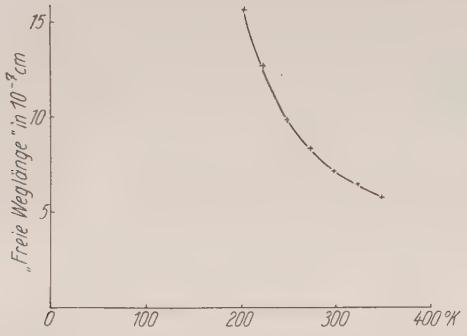
Tabelle 1

Platte	1	2	3	4	5	6
	Spezifische Leitfähigkeit σ in 10^{-7} Ohm^{-1} cm^{-1}					
bei 75° C	500[2])	420	710[1])	780	18 000	96 000
bei 50° C	320[1])	320	450[1])	380	9 800	63 000
bei 25° C	224	224	245	165	4 800	38 000
bei 0° C	76	91	79	60	1 650	15 500
bei − 25° C	23	29	23	19	490	5 600
bei − 50° C	4,9	7,1	4,8	4,5	106	1 600
bei − 70° C	1,1	1,7	1,0	1,1	24	440
	Hallkonstante R in 10^4 cm^3/Amp. sec					
bei 75° C	37[2])	40	33	40	2,65	0,325
bei 50° C	94	91	82	95	6,3	0,66
bei 25° C	257	225	230	250	17	1,5
bei 0° C	910	700	820	830	59	4,1
bei − 25° C	3 800	2 600	3 500	3 300	240	13
bei − 50° C	22 000	13 200	21 500	19 000	1 370	55
bei − 70° C	130 000	65 000	128 000	100 000	8600[2])	240
	Produkt $R \cdot \sigma$ in cm/sec pro Volt/cm					
bei 75° C	18,5[2])	16,8	23,5[1])	31,2	47,7	31,2
bei 50° C	30[1])	29	37[1])	36	61,5	41,5
bei 25° C	57,5	50,5	56,5	41,3	81,5	57
bei 0° C	69	63,5	64,5	50,5	97,5	63,5
bei − 25° C	87,5	75,5	80,5	62,5	118	73
bei − 50° C	108	94	103	85,5	145	88
bei − 70° C	143	112	128	110	206[2])	106
	Ablösearbeit ε					
in 10^{-13} Erg	5,43	4,95	5,54	5,42	5,38	4,42
in Volt	0,342	0,311	0,349	0,330	0,338	0,278
	$n_0 \cdot 10^{-18}$					
	1,76	0,625	2,6	1,14	23,4	25,5

konstante und Leitfähigkeit, das nach § 1 ein Maß für die Elektronenbeweglichkeit sein soll. Der Zahlenwert entspricht durchaus dem für Metalle gültigen Wert. Die Temperaturabhängigkeit ist in Fig. 8 dargestellt. Die vermutete Umwandlung macht sich durch einen Knick bemerkbar. In Fig. 9 ist die aus der Beziehung $l_{(T)} = \sqrt{T} \cdot R \cdot \sigma \cdot 10^{-7}$ berechnete

1) Endwert nicht abgewartet.
2) Extrapoliert.

Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge für Platte 4 eingetragen. Die Absolutwerte der freien Weglänge (bei Zimmertemperatur rund 10^{-6} cm) entsprechen durchaus der Erwartung.



Temperaturabhängigkeit der „freien Weglänge" der Elektronen in Platte 4

Fig. 9

Die Tab. 1 enthält ferner die aus der Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten berechneten „Ablösearbeiten" und „Konzentrationen der abgabefähigen Atome". Während die „Ablösearbeiten" in allen Fällen von der Größenordnung $^1/_3$ Volt

Temperaturabhängigkeit der Thermospannung Cu_2O–Cu
Platte 1: ○; Platte 4: ×; Platte 6: +

Fig. 10

gefunden werden, überrascht die erhebliche Schwankung der n_0-Werte und ihr geringer Absolutwert.

Wir wagen nicht zu entscheiden, welche Ursachen für die Verschiedenheiten zwischen den einzelnen Platten und Kupferproben verantwortlich sind. Mangel an absoluter Meßgenauigkeit dürfte ausscheiden; wieweit Strukturverschiedenheiten, Beimengungsspuren oder wechselnde Vorgeschichte die Unterschiede bedingen, muß vorerst dahingestellt bleiben.

Bädeker gibt den spezifischen Widerstand zu 40 Ohm cm bei 25° C an und eine Änderung von 1:6 zwischen 20 und 100° C. Der Unterschied beruht sicher auf der durch sein Herstellungsverfahren bedingten mangelnden Reinheit seiner Proben, wie schon erwähnt wurde.

Die Werte für die Thermospannung sind in Fig. 10 eingetragen. Für Platte 1 und 4 beträgt sie bei Zimmertemperatur 1,3 mV/grad und zeigt einen Anstieg nach tiefen Temperaturen. Für Platte 6 liegen die Werte bei gleicher Temperaturabhängigkeit im Mittel 0,25 mV tiefer. Die Meßpunkte streuen leider derart, daß die gestrichelten Kurven die Temperaturabhängigkeit nur angenähert wiedergeben dürften. An der warmen Lötstelle gingen die Elektronen vom Cu_2O zum Cu.

Die Berechnung der Thermospannung nach Formel (3a) mit der aus der Hallkonstanten ermittelten Elektronenkonzentration ergibt 2 mV/grad und einen Anstieg nach tiefen Temperaturen um 0,2 mV bei einer Änderung der Hallkonstanten um eine Zehnerpotenz. Diese letztere Forderung ist innerhalb der Fehlergrenze erfüllt. Die Abweichung des Absolutwertes mag sich dadurch erklären, daß die Formel für den Übergang entartetes nicht entartetes Elektronengas eigentlich nicht anwendbar ist; mehr als die richtige Größenordnung war kaum zu erhoffen.

Bädeker[1]) erhielt für die Thermospannung 0,5 mV/grad vielleicht wegen CuO-Gehalts seiner dünnen Schichten.

§ 7

a) Bemerkungen zur Gleichrichterfrage des Cu_2O

Zweck dieser Arbeit war es nicht, das Problem des Kupferoxydulgleichrichters zu klären; doch seien auf Grund der vor-

1) K. Bädeker, Ann. d. Phys. **22**. S. 749. 1907.

liegenden Messungen und einiger ergänzender Versuche einige Bemerkungen zu der Frage gestattet. Es zeigt sich, daß die Übergangswiderstände am Cu_2O auch bei einfachem Preßkontakt äußerst gering sind. Es fällt daher schwer, das Cu_2O allein für die Gleichrichterwirkung verantwortlich zu machen. Am wenigsten befriedigt die Ansicht, daß die Gleichrichtung durch die polare Struktur des regulär kristallisierenden Cu_2O erfolgt.[1]) Die herrschende Ansicht ist, daß die Gleichrichtung an der Grenze Mutterkupfer–Cu_2O ihren Sitz hat. Doch nun zeigte die Zusammenstellung Mutterkupfer–Cu_2O aufgepreßte oder im Vakuum aufgedampfte Zinn- bzw. Silberelektrode keine Gleichrichtung. Gleichrichterwirkung trat sofort auf, wenn man das CuO, das die Oberfläche des Cu_2O nach der Herstellung durch Erhitzen stets bedeckt, nicht entfernte. Der Widerstand des Elementes war in diesem Fall auch um Größenordnungen höher. Der Hauptspannungsabfall lag an der Grenze aufgedampfter Elektrode–CuO oder CuO–Cu_2O. Wegen der stets geringen Dicke der CuO-Schicht konnte die elektrometrische Sondenmessung hierüber keinen Aufschluß geben. Auch dicke reine Oxydulschichten, die einige Minuten zur Oxydation auf 1000° C in Luft erhitzt worden waren, zeigten an der Grenze der Oxydschicht Gleichrichterwirkung. Man kann natürlich die Verhältnisse an diesen dicken Schichten nicht ohne weiteres auf die dünnen Oxydul(Oxyd)schichten der technischen Gleichrichter übertragen. Auch hatte an den dicksten Schichten — 30 Std. auf 950° C erhitzt — die Gleichrichterwirkung ein diesen entgegengesetztes Vorzeichen. An dünneren Schichten — kürzer und bei anderen Temperaturen erhitzt — kehrte sich das Vorzeichen um, die Gleichrichterwirkung wurde hier besser, der Gesamtwiderstand geringer. Doch sobald man die oberflächliche Oxydschicht entfernte, war die Gleichrichterwirkung verschwunden und der Widerstand des Elementes dem für die Cu_2O-Schicht berechneten entsprechend. Diese Versuchsreihe macht es wahrscheinlich, daß an der Gleichrichterwirkung das CuO — oder andere Kupfer–Sauerstoffverbindungen? — mitbeteiligt ist und daß die unipolare Leitung nicht in der Grenzschicht Cu–Cu_2O, sondern vielleicht an der Grenze Cu_2O–CuO erfolgt. Der

1) H. Kost, Ztschr. f. Phys. **54**. S. 367. 1929.

amerikanische Cuproxgleichrichter ist kein Gegenbeweis, denn es ist wohl nicht gesagt, daß die Oxydschicht in ihrer ganzen Dicke reduziert wird. Eine Untersuchung der Eigenschaften des reinen Kupferoxyds konnte nicht vorgenommen werden, da verschiedene Versuche, das CuO in geeigneter Form herzustellen, mißlungen sind.

Zu erwähnen wäre noch eine Erscheinung, die an dicken Cu_2O–CuO-Platten mit im Vakuum aufgedampften Ag-Elektroden auftrat. Wenn eine Spannung von einigen Volt einige Minuten angelegen hatte, so konnte eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden elektrometrisch gemessen werden und ihr Abklingen über Minuten verfolgt werden. Wurden die Elektroden über ein Galvanometer von 10^{-7} Amp./Skt. kurz geschlossen, so konnte man deutlich einen Stromstoß bemerken. Überschlagsmäßig berechnet sich der Abstand der Kondensatorbelege zu 10^{-7} cm.

b) Wärmeleitfähigkeit des Cu_2O

Zur Ergänzung wurde noch die Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ des Cu_2O gemessen. Da die Absolutmessungen in kleinen Proben ungenauer sind, beschränkten wir uns auf Relativwerte. Als Vergleichssubstanz wurde Quarz parallel zur optischen Achse genommen. Dessen Wärmeleitfähigkeit ist nach Eucken[1])

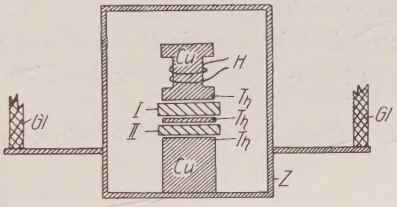
$$\begin{aligned} \text{bei} \quad -79^0\,\text{C} &= 0{,}0467\,\frac{\text{cal}}{\text{grad cm sec}}, \\ \text{bei} \quad 0^0\,\text{C} &= 0{,}0325, \\ \text{bei} \quad 100^0\,\text{C} &= 0{,}0215. \end{aligned}$$

Die Messungen wurden in folgender Apparatur vorgenommen (vgl. Fig. 11). In einem geschlossenen Cu-Zylinder, der auf konstanter Temperatur gehalten wurde (an Fixpunkten), wurde zwischen einem Cu-Stab von 12 mm Durchmesser durch elektrische Heizung des einen Endes eine Temperaturdifferenz durch eine Quarz- und eine Cu_2O-Platte hindurch aufrechterhalten. Zwischen den beiden Platten lag eine dünne Cu-Scheibe, in die, wie auch in die Stirnflächen des Cu-Stabes, ein Thermoelement eingelassen war. Über dem Cu-Zylinder war noch eine Glasglocke mit getrockneter Luft, um bei tieferen Temperaturen

1) A. Eucken, Ann. d. Phys. **34**. S. 185. 1911.

ein Ansetzen von Wasser oder Eis zu verhindern. Die Dicke der Meßplatten betrug 1—1,5 mm. Um schädliche Luftzwischenräume zu vermeiden, wurde an den Berührungsflächen eine dünne Schicht Glyzerin aufgetragen. Quarz wurde schließlich als Vergleichssubstanz genommen, da es sich herausgestellt hatte, daß seine Wärmeleitfähigkeit der des Cu_2O nahezu gleich ist, und da seine Werte genau bekannt und gut reproduzierbar sind.

Zur Messung wurde eine Temperaturdifferenz von einigen Grad hergestellt, und der Temperaturabfall über den beiden Platten gemessen. Hiernach ließ sich aus den bekannten Werten des $\varkappa$ für Quarz die Wärmeleitfähigkeit des Cu_2O



Anordnung zur Messung der Wärmeleitfähigkeit. (Durchschnitt.)
Z Kupferzylinder; *Gl* Glasglocke; *Th* Thermoelemente; *H* Heizung *I* und *II* die zu vergleichenden Platten

Fig. 11

leicht berechnen. Die Platten wurden dann vertauscht und die Messung wiederholt. Es wurden stets verschiedene Temperaturdifferenzen hergestellt und aus den Abweichungen der $\varkappa$-Werte die Korrektur für die Wärmeableitung des mittleren Thermoelements berechnet. Die Korrektur war nur bei -79^0 bemerkbar und betrug hier meist nur 10 Proz.; in derselben Größe liegt auch die erreichte Genauigkeit.

Die Wärmeleitfähigkeit des Cu_2O beträgt

bei	-78^0 C $0{,}019 \pm 0{,}001$	cal/grad cm sec
„	0^0 C $0{,}015 \pm 0{,}001$	„
„	100^0 C $0{,}017 \pm 0{,}001$	„ .

Das Minimum bei 0^0 C scheint reell zu sein. Es wäre für einen einheitlichen Stoff eine Besonderheit, kann aber mit der sich auch bei dem spezifischen Widerstand äußernden

Änderung des Cu_2O bei höherer Temperatur zusammenhängen. Der hohe Wert der Wärmeleitfähigkeit ist ein Anhaltspunkt dafür, daß das verwendete Cu_2O hinreichend homogen war und daß auch die anderen gemessenen Werte denen eines Einkristalles nahekommen werden.

Nebenbei wurde auch die spezifische Wärme von Cu_2O gemessen. Sie betrug 0,115 $\pm$ 5 Proz. (zwischen 20 und 100° C) und deckt sich mit früheren Angaben.[1])

Zusammenfassung unter der Überschrift.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die ständige Hilfe bei der Durchführung bin ich Hrn. Professor Gudden zu großem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und ihrem Elektrophysikausschuß haben wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Untersuchung herzlich zu danken.

1) J. Magnus, Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen.

Lebenslauf

Ich, Werner Paul Vogt, wurde geboren am 9. Januar 1907 zu Küstrin, als Sohn des Eisenbahningenieurs Matthias Vogt und seiner Ehefrau Gertrud geb. Schrodt. Ich bin preußischer Staatsangehöriger.

Nach 3 jährigem Besuch der Mittelschule besuchte ich das staatliche Realgymnasium zu Küstrin von Ostern 1916 bis Ostern 1925 und verließ es mit dem Zeugnis der Reife. Im Sommer 1925 arbeitete ich 6 Monate praktisch in den Eisenbahnwerkstätten Frankfurt a. d. Oder. Ab Wintersemester 1925/26 studierte ich Physik an den Universitäten in Göttingen, Wien und Erlangen.